

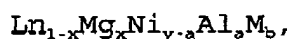
REMARKS

Initially, applicants would like to express their gratitude for the telephone interview extended by the Examiner, Mr. Jessee Randall Roe, to their undersigned representative on December 16, 2008. The substance of the interview is summarized in the Interview Summary dated December 19, 2008, and in the remarks that follow.

In the Final Action, claim 1 of the present application is rejected under 35 U.S.C. 102(b) as being anticipated by Kaneko (U.S. Patent No. 5,964,968). The Office identifies the following alloy described in Col. 6, lines 48-49, of Kaneko as being within the scope of the alloy recited in claim 1:

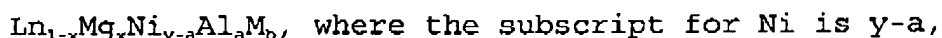


However, the Office identifies the alloy of claim 1 as having the formula:



i.e., in the formula identified by the Office the subscript for Ni is $y-a$.

During the telephone interview on December 16, 2008, the undersigned explained that the identification by the Office of the alloy of the present invention as having the formula:



is not correct. In the formula in claim 1 for the alloy of the present invention, the subscript for Ni is y-a-b.

When the correct formula for the alloy of the present invention is considered, the alloy described in Col. 6, lines 48-49, of Kaneko identified by the Examiner is not within the scope of the formula recited in claim 1 of the present application. Specifically, in the alloy of Kaneko identified by the Office y-a-b = 3.38. Therefore, $y = 3.38 + a + b = 3.38 + 0.19 + 0.5 + 0.47 + 0.02$ (where $a = 0.19$ and $b = 0.5 + 0.47 + 0.02$) = 4.56. On the other hand, y in the formula in claim 1 is defined as being in the range of 2.8 to 3.9 (" $2.8 \leq y \leq 3.9$ ").

Therefore, the alloy described in Col. 6, lines 48-49, of Kaneko is not within the scope of the alloy recited in claim 1 of the present application and removal of the 35 U.S.C. § 102 rejection of claim 1 is in order.

In the Final Action, claims 1-4, 9-16 and 21-24 are also rejected under 35 U.S.C. 103(a) as being unpatentable over Kaneko (U.S. Patent No. 5,964,968). This is the same rejection that was made in the Action dated September 27, 2007.

In the response to the Action of September 27, 2007, applicants explained that the alloy of the present invention represented by the formula in claim 1 can also be represented by

the formula $AB_{x'}$, where x' is 2.8 ~ 3.9, A is $Ln_{1-x}Mg_x$, and B is $Ni_{y-a-b}Al_aM_b$. Applicants further explained that the although the alloy of Kaneko can also be represented by the formula $AB_{x'}$, where A is $R_{1-x}L_x$, and B is $Ni_{1-y}M_y$, x' is 4.5 ~ 5.0. This difference is sufficient to overcome the rejection.

However, in the "Response to Arguments" section of the Final Action on page 6 the Office states that the claims do not include a limitation relating to the structure of the alloy.

This is not correct. The formula in claim 1 for the alloy inherently limits the alloys to those having a crystalline structure of the AB_3 or $AB_{3.5}$ (Ce_2Ni_7) type in view of the limitation of y as being 2.8 ~ 3.9. As noted above, the alloy of the present invention can be represented by the formula $AB_{x'}$, where x' is 2.8 ~ 3.9, A is $Ln_{1-x}Mg_x$, and B is $Ni_{y-a-b}Al_aM_b$. Therefore, $x' = y - a - b + a + b = y$. In the formula in claim 1, y is defined as being 2.8 to 3.9, i.e., " $2.8 \leq y \leq 3.9$ ".

The limitation of y as being in the range of 2.8 to 3.9 inherently limits the crystalline structure of the alloy recited in the claims because when the ratio of B(Ni)/A(La) changes, the crystalline structure changes. This may be understood from Fig. 1 in J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 1 (2005), pp. 170-178, "Crystal Structure of Hydrogen Storage Alloys, La-Mg-Nix ($x=3 \sim 4$)

System" (copy enclosed together with an English language abstract thereof). As shown in Fig. 1, three phases, LaNi_5 , La_2Ni_7 , and LaNi_3 , are separated depending on concentration of Ni. See also the enclosed Fig. 6.2.6, which illustrates the different crystalline structures of $\text{AB}_{x'}$, where x' ranges from 2 to 5. (In the attached Fig. 6.2.6, the crystalline structure alloy of the present invention and that of Kaneko are identified).

During the telephone interview on December 16, 2008, Mr. Roe took the position that even if the alloy of the present invention is not anticipated by Kaneko, it is somehow rendered obvious. His position, as stated in the Interview Summary, is that:

"the broad scope of Kaneko ('968) (abstract) would include the claimed formula and at least be obvious. The Examiner pointed to column 7 starting at line 48 where Kaneko ('968) teaches a mixed structure of LaNi_5 type and Ce_2Ni_7 type and requested further clarification as to how the structure of the instant invention would be distinct."

This position is not correct because, first, the broad scope of Kaneko ('968) does not include the claimed formula. Formula (1) in the abstract is $(\text{R}_{1-x}\text{L}_x)(\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y)_z$, where z is 4.5 to 5.0. As described in Col. 4, lines 12-15, of Kaneko:

The hydrogen alloy B of the present invention is a rare earth metal-nickel hydrogen storage alloy which has the composition A represented by the formula (1) above, in which crystals have a LaNi_5 type single phase structure. The alloy of Kaneko having an AB_5 (LaNi_5) structure by definition cannot include alloys of the present invention which have an AB_3 or $\text{AB}_{3.5}$ structure.

If the Office maintains its position that the broad scope of Kaneko ('968) can include alloys of the claimed formula, it is respectfully requested to provide a detailed explanation of its position.

Second, the description in column 7, lines 54-60, of Kaneko of a two phase structure composed of crystal grains of LaNi_5 type structure and crystal grains of Ce_2Ni_7 structure is not even remotely a description (or suggestion) of the specific alloy of the present invention having the formula recited in claim 1 and having a AB_3 or $\text{AB}_{3.5}$ (Ce_2Ni_7) structure. The alloy of the present invention having formula recited in claim 1 contains specified amounts of Ln, Mg, Ni, Al and M (as defined in the claims) elements.

The object of Kaneko is to obtain a (uniform) single phase of AB_5 crystalline type alloy. The Office has not explained any

JAN 21 2009

PATENT APPLN. NO. 10/743,745
RESPONSE UNDER 37 C.F.R. § 1.116PATENT
FINAL

teaching, suggestion, motive or other rationale supported by the prior art for somehow modifying the disclosure of Kaneko to obtain a different alloy of a AB₃ or AB₃, crystalline type. Applicants note that where claims are rejected under 35 U.S.C. § 103(a) as obvious, the Office has the initial burden of supporting a prima facie case of obviousness. It has not satisfied its burden.

For this reason, removal of the 35 U.S.C. § 103(a) ground of rejection is also in order.

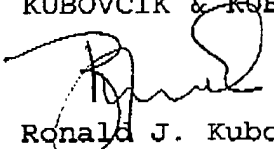
The foregoing is believed to be a complete and proper response to the Office Action dated August 20, 2008.

In the event that this paper is not considered to be timely filed, applicants hereby petition for an appropriate extension of time. The fee for any such extension may be charged to our Deposit Account No. 111833.

In the event any additional fees are required, please also charge our Deposit Account No. 111833.

Respectfully submitted,

KUBOVCIK & KUBOVCIK



Ronald J. Kubovcik
Reg. No. 25,401

PATENT APPLN. NO. 10/743,745
RESPONSE UNDER 37 C.F.R. § 1.116

PATENT
FINAL

Crystal Gateway 3
Suite 1105
1215 South Clark Street
Arlington, VA 22202
Tel: (703) 412-9494
Fax: (703) 412-9345
RJK/ff

Enclosures: J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 1 (2005), pp.
170-178, "Crystal Structure of Hydrogen Storage
Alloys, La-Mg-Nix(x=3 - 4) System" (copy with an
English language abstract thereof)
Fig. 6.2.6

1/9

日本金属学会誌 第69巻 第1号(2005)170-178

La-Mg-Ni_x (x=3~4)系水素吸蔵合金の結晶構造早川 博¹ 秋葉悦男¹ 後藤みどり² 河野龍興³¹産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門水素エネルギーグループ²産業技術総合研究所テクニカルセンター³株式会社東芝研究開発センター先端機能材料ラボラトリー

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 1 (2005), pp. 170-178

© 2005 The Japan Institute of Metals

Crystal Structure of Hydrogen Storage Alloys, La-Mg-Ni_x (x=3~4) SystemHiroshi Hayakawa¹, Etsuo Akiba¹, Midori Gotho² and Tatsuki Kohno³¹Hydrogen Energy Group, Energy Technology Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba 305-8565²Technical Service Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba 305-8566³Advanced Functional Materials Laboratory, Corporate Research & Development Center, Toshiba Corporation, Kawasaki 212-8582

New alloys of La-Mg-Ni (Ni/(La+Mg)=3~4) system absorb and desorb hydrogen at room temperature, and the hydrogen capacity is higher than conventional AB₂-type alloys. The crystal structures of La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.5}Co_{0.5} (alloy T1) and La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.5}Co_{0.5} (alloy T2) were investigated using ICP, SEM-EDX and XRD. We found that the alloy T1 consisted of Ce₂Ni₇-type La₂Mg(Ni, Co)₁₄ and PuNi₃-type La₂Mg(Ni, Co)₉ phases and that the alloy T2 consisted of Ce₂Ni₇-type La₂Mg(Ni, Co)₁₄ and Pr₅Co₁₉-type La₄Mg(Ni, Co)₁₉ phases. These alloys system has layered structure and shows polytypism that is originated from difference in stacking of some [CaCu₅]-type layer and one [MgZn₂]-type layer along c-axis. Crystal structure of La₂Mg(Ni, Co)₁₄ is hexagonal 2H-Ce₂Ni₇-type, *a*=0.5052(1) nm, *c*=2.4245(3) nm. La₂Mg(Ni, Co)₉ is trigonal 3R-PuNi₃-type, *a*=0.5062(1) nm, *c*=2.4500(2) nm. La₄Mg(Ni, Co)₁₉ is 2H-Pr₅Co₁₉-type, *a*=0.5042(2) nm, *c*=3.2232(5) nm. In these all structure, La-La distance in the [CaCu₅] layer was 0.38~0.40 nm but that in the [MgZn₂] layer was 0.32 nm. It was also found that Mg occupied the La site in the [MgZn₂] layer. Selective occupation of Mg at the La site in the [MgZn₂] layer makes the alloy stable in repeated reaction cycles with hydrogen. This alloy system has formed an agent group is described by the general formula La_{n+1}MgNi_{5n+1} where *n*=0, 1, 2, 3, 4.

(Received August 26, 2004; Accepted November 30, 2004)

Keywords: lanthanum-magnesium-nickel-cobalt system, hydrogen storage alloy, crystal structure, nickel hydride battery, negative electrode, layer structure, La₂MgNi₉, La₃MgNi₁₄, La₄MgNi₁₉

1. 結 言

La-Ni系とMg-Ni系合金は共に水素吸蔵合金として注目されている代表的な合金系である。これをハイブリッド化したLa-Mg-Ni系がニッケル-水素二次電池負極材として長寿命、高容量、環境適合性等の可能性の観点から最近注目されている。Kohnoら¹⁾はLa-Mg-Ni系(x=Ni/(La+Mg)=3~3.5)の新規合金である、La₂MgNi₉、La₃MgNi₁₄、La₄MgNi₁₉が室温で水素を吸蔵放出することを報告した。これらにCoを一部置換した合金は室温で高水素吸蔵する既存合金として有名なLaNi₅よりも水素吸蔵・放出特性、充放電特性の優れた新規水素吸蔵合金であると報告している。

Ni50~100%のLa-Ni系部分状態図はZhangら²⁾によって提案されている。その中のLaves相LaNi_{2+x}は安定相であり、それに関連した相はLa欠損の正方晶構造La_{0.875}Ni₂であると報告³⁾されている。さらに、1997年La₂Ni₁₉の存在がYamamotoら⁴⁾によって初めて報告された。彼らは、この金属間化合物は900℃以上の非常に狭い高温域でのみで

しか存在しないことを述べている。これらの報告を元に作成したNi50~100%のLa-Ni系部分状態図をFig. 1に示す。LaNiとLaNi₅の合致溶解化合物の間にはLa₂Ni₃、La₇Ni₁₆、LaNi₉、La₂Ni₇、La₅Ni₁₉の5つの不合致溶解金属間化合物が

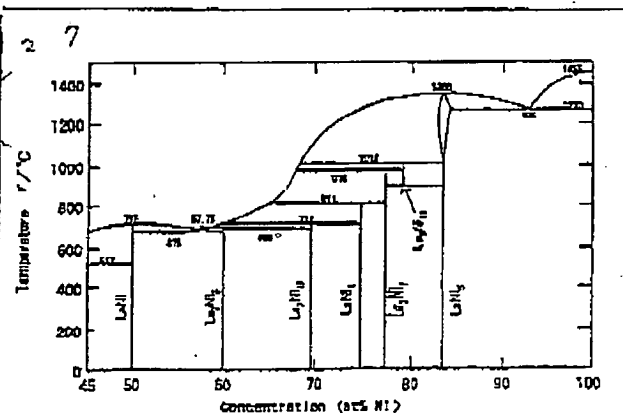


Fig. 1 Partial phase diagram of the La-Ni binary system (50-100 at% Ni).

知られている。一方、Mg-Ni 系では水素吸蔵合金として有名な C16 型構造の Mg_2Ni の他に Laves 相 (C36 型構造) の $MgNi_2$ の金属間化合物の存在が知られている⁹⁾。

Komura らは Laves 相を中心とした複雑な金属間化合物の結晶構造について、 $MgCu_2$ 、 $MgZn_2$ 、 $MgNi_2$ で代表される Laves 相の基本構造を基にした積層周期の違いから分類している¹⁰⁾。その後、Mg 基 Laves 相との構造的類似性や磁性材料の観点から Sm-Co、-Ni 系の TEM 観察研究を行い、Sm-Co、Sm-Ni 合金系は Laves 層と $[CaCu_5]$ 型構造層の様々な c 軸積層の組み合わせからなる多くのポリタイプが存在し得ることを見だしている¹¹⁾。Khan は R-T 金属間化合物 (R: 希土類金属, T: 遷移金属 Fe, Co, Ni) の結晶構造研究から、これら金属間化合物は一般式を RT_2 とした場合、 $x = (5n+4)/(n+2)$, $n=0, 1, 2, 3, 4, \dots$ で表現できる $[CaCu_5]$ 型構造を基本とした一次元長周期超構造になることを示している¹²⁾。Kobayashi ら¹³⁾は、La-Mg-Ni 三元系合金の透過電子顕微鏡 (TEM) による観察結果から、これら合金は AB_5 ユニットと AB_2 ユニットが c 軸積層した超格子構造を形成していると報告しており、 $LaNi_5$ 構造と La_2Ni_7 構造がハイブリッド積層した $La_5Mg_2Ni_{12}$ の新構造モデルの存在を提案している。

R-Mg-Ni 系の水素吸蔵合金の研究では、最近、Kadir らによって一般式 RMg_2Ni_3 (R=希土類又は Ca) の三元系水素吸蔵合金の新しいシリーズが研究されている¹⁴⁻¹⁶⁾。これらの化合物は Laves 構造 ($MgCu_2$, $MgZn_2$, $MgNi_2$) と $[CaCu_5]$ 型構造の積層構造からなっている: $LaNi_5$ と YNi_2 の水素吸蔵特性の知識から新しい三元系合金 LnY_2Ni_3 ($Ln=La, Ce$) 系合金の Ni-MH 電池用負極材としての可能性も検討されている¹⁴⁾。この化合物も $LaMg_2Ni_3$ と同様な $PuNi_3$ 型構造をもつ。R-Mg-Ni 系ではその他に $MgYNi_4$ ¹⁵⁾ の合成も報告されている。

ここでは、Ni の一部を Co で置換固溶した La-Mg-Ni-Co 系合金について、未知相の結晶構造の解析を行い、三種類以上の新しい相の存在を明らかにした¹⁶⁾ので、その結果を報告する。そして、これまでに提案されている積層モデル¹³⁾がこの La-Mg-Ni 系にも適応でき、この合金系が多様な層構造を持つ物質群を形成しうる可能性があることを示す。

2. 実験方法

合金試料は各金属元素を所定の元素比に配合してアルゴン雰囲気の高周波溶融炉により溶融させて作成した。その後、900~1000°C で 5 時間アニールを行った。作成した合金組成は $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.5}Co_{0.5}$ および $La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.0}Co_{0.5}$ の二種類であり、これらインゴットを以後それぞれ T1, T2 合金と呼ぶ。

合金の組成分析は米国 Thermo Jarrell Ash 製誘導結合高周波プラズマ分光分析装置 (ICP), IRIS/AP 型で行った。La, Mg, Ni, Co, Al 各元素について定量分析した。なお、合金試料は (1+1) 塩酸で溶解、希釈して分析試料にした。

合金相の局部組成および単結晶解析に使用した結晶の組成分析は日立製電圧型電子顕微鏡 (SEM), S-2350 型に堀場製作所製エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX), EMAX-2770

型を組み合わせた SEM/EDX で行った。

合金相の同定は、理学電気製粉末 X 線回折装置 (XRD) RAX-01 で行った。波長はグラファイト湾曲モノクロメータで単色化した Cu-K α 線を使い、40 kV-40 mA で測定した。通常の Rietveld 解析用データはステップスキャン法 (測定条件: $2\theta=15\sim140^\circ$, 10 s/step, 0.02° /step) で行った。これら合金は c 軸長周期構造が予想されたので、 $2\theta=3\sim20^\circ$ の低角度範囲を長時間 (100 s/step, 0.02° /step) かけて、念入りにステップスキャン法で測定した。ソフトウェアはマック・サイエンス製 XPRESS を使用した。Rietveld 解析プログラムは RIETAN2000¹⁷⁾ を使った。

プリセッション写真撮影は理学製 Burger 式プリセッションカメラ (Mo-K α 線, 40 kV-20 mA) で行った。そこで使った単結晶は、T1 および T2 のインゴットの 一部を軽く粉砕して、その中から単結晶らしい劈開面が表れた結晶を拾い出したものである。プリセッション写真で良質な結晶と判断した、異なった構造と思われる単結晶 3 種類 (T1-A, T1-B, T2-B) について、回折強度の測定を行った。使用した四軸型単結晶強度測定装置は理学製ロータフレックス RASA-7B であった。測定条件は Mo-K α , 50 kV, 200 mA であった。回折強度は ω -scan 法で測定した。吸収補正は ρ -scan 法で行った。測定に使用した単結晶の形状、大きさは、T1-A (板状晶, $150 \times 150 \times 25 \mu$), T1-B (柱状晶, $50 \times 60 \times 210 \mu$), T2-B (塊状晶, $135 \times 160 \times 200 \mu$) であった。ソフトウェアは結晶構造解析パッケージ *ShelXn* 1.11 を使用した。

3. 結果および考察

3.1 合金の組成および X 線回折による相の同定

Table 1 に合金の仕込み組成と合成した合金の ICP および EDX 分析の結果を比較して示す。T1 合金は仕込み組成に近い値で合成できていた。一方、T2 合金は仕込み組成より若干 Mg 不足の合金であった。その他に Al の痕跡が認められた。T2 試料は T1 試料より高温溶融を必要としたためアルミナルツボから混入したものと考えられる。両合金とも La, Mg, Ni, Co の 4 元素が主要構成元素であり、T1, T2 合金共にほぼ仕込み組成に近い値であることを確認した。

T1 合金の XRD パターンを Fig. 2 に示す。T1 試料の XRD は、小さなピークが多数存在し、複雑なパターンを示した。低角度を 100 s/step の長時間露光でステップスキャン測定した XRD パターンを Fig. 2 の中に拡大して示したが、 $d=1.22$ nm, 0.819 nm, 0.609 nm の非常に弱いピークを観測した。これは長周期構造が示唆されるパターンである。正確な指数付けを試みたところ、これらを 1 つの一軸積層周期の格子として指数付けするには無理が生じた。少なくとも c 軸周期が 2.44 nm (T1-A 相) と 2.45 nm (T1-B 相) の相が存在する混合相であると解釈された。つまり、A 相の指数 003 の計算ピーク位置は $d=0.8113$ nm ($2\theta=10.90^\circ$) であるのに対して、実際に観測されるピーク位置 $d=0.8185$ nm ($2\theta=10.80^\circ$) との間には $\Delta 2\theta=0.10^\circ$ の差があった。従って、 $d=0.819$ nm のピークを B 相の指数 003 とするのが妥当な結果であった。

Table 1 Chemical composition analyses of La-Mg-Ni-Co alloys.
The number in a parenthesis shows standard deviation.

1) T1 sample							
	La (mass%)	Mg (mass%)	Ni (mass%)	Co (mass%)	Al (mass%)	sum (mass%)	Composition*
Starting composition	34.64	2.50	52.26	10.50	0.00	100.00	La _{0.70} Mg _{0.03} Ni _{2.50} Co _{0.50}
ICP analysis	34.6 (0.4)	2.6 (0.1)	51.8 (0.6)	10.2 (0.1)	0.1 (0.1)	99.3	La _{0.70} Mg _{0.03} Ni _{2.48} Co _{0.48} (La _{0.71} Mg _{0.03} Ni _{2.57} Co _{0.46})
EDX analysis	34.0 (0.5)	1.8 (0.2)	53.5 (0.5)	10.6 (0.3)	0.1 (0.2)	100.0	La _{0.70} Mg _{0.03} Ni _{2.57} Co _{0.57} (La _{0.69} Mg _{0.03} Ni _{2.50} Co _{0.50})
*) Upper row in composition: La + Mg = 1.00, Lower row: Ni + Co = 3.00 (in parenthesis)							
2) T2 sample							
	La (mass%)	Mg (mass%)	Ni (mass%)	Co (mass%)	Al (mass%)	sum (mass%)	Composition*
Starting composition	32.86	2.30	55.54	9.30	0.00	100.00	La _{0.73} Mg _{0.03} Ni _{3.00} Co _{0.50}
ICP analysis	32.6 (0.3)	1.8 (0.1)	55.5 (0.7)	9.2 (0.1)	0.2 (0.1)	99.3	La _{0.70} Mg _{0.03} Ni _{3.07} Co _{0.50} (La _{0.72} Mg _{0.03} Ni _{2.81} Co _{0.49})
EDX analysis	32.6 (0.5)	1.4 (0.2)	56.6 (0.8)	9.2 (0.3)	0.3 (0.2)	100.0	La _{0.61} Mg _{0.13} Ni _{2.34} Co _{0.54} (La _{0.72} Mg _{0.17} Ni _{1.01} Co _{0.69})
*) Upper row in composition: La + Mg = 1.00, Lower row: Ni + Co = 3.50 (in parenthesis)							

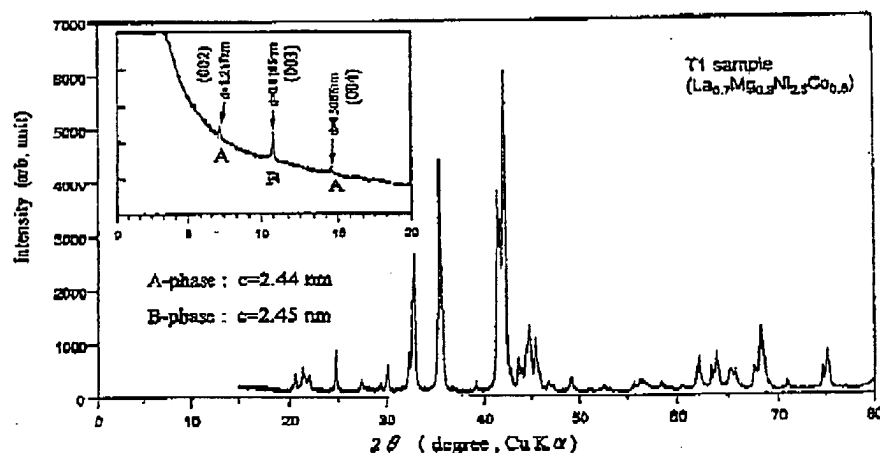


Fig. 2 X-ray diffraction profile of T1 sample.

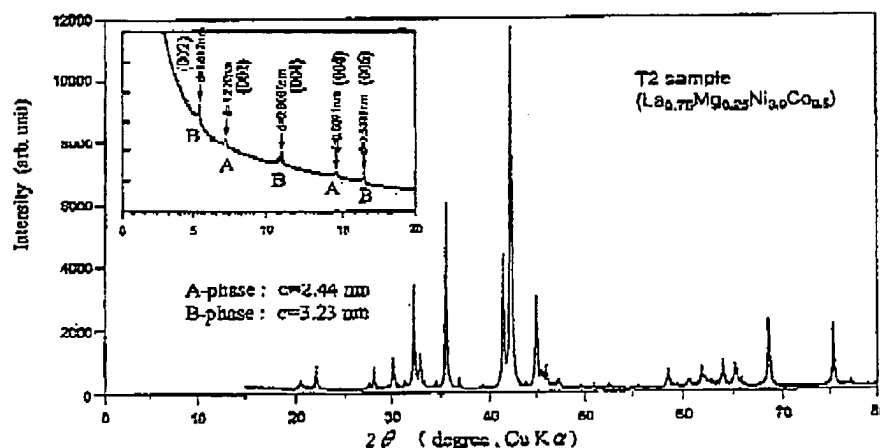


Fig. 3 X-ray diffraction profile of T2 sample.

4/9

T2 合金の XRD パターンを Fig. 3 に示す。T2 試料の XRD も Fig. 2 と同様に小さいピークが多数存在し、これも相当に複雑なパターンを示した。Fig. 2 と同様に低角側を 100 s/step でステップスキャン測定した結果を Fig. 3 に拡大して示したが、同様に低角側に弱い長周期ピークを $2\theta < 20^\circ$ で 5 本観測した。これらの指数付けを試みたところ、少なくとも c 軸周期が 2.44 nm (T2-A 相) と 3.23 nm (T2-B 相) の相が混在する混合相であると推定された。

以上、T1, T2 合金は共に長周期構造が示唆される複雑な XRD パターンを示し、1 つの格子定数だけでは全てのパターンを指数付けできなかった。合金表面の顕微鏡観察では表面に浸漬が観測され、不均質な合金であることが示唆された。

3.2 La-Mg-Ni-Co 系合金の結晶構造

そこで、合金を荒研きして実体顕微鏡下で単結晶にできるだけ近いと思われる鏡面が出ている結晶を拾い出し、プリセクション写真を撮った。余分な結晶を取り除くようにして方位を決定し、ほぼ単結晶状態に近いきれいな回折斑点を示すプリセクション写真を撮ることができた。その結果、T1, T2 合金共に 2 種類ずつ、構造上は 3 種類の異なる構造が見つかった。それらの EDX による組成分析結果を Table 2 に、また結晶学的データを Table 3 にまとめた。

3.2.1 T1-A 結晶の構造

T1 および T2 の合金中に板状の多結晶を有する結晶が存在した。その板状結晶のプリセクションカメラから求めた結晶学的データは、晶系が六方晶系で、格子定数は $a = 0.504$ nm, $c = 2.42$ nm, $c/a = 4.80$ であった。これは Fig. 2 および Fig. 3 の XRD に存在した $c = 2.44$ nm の A 相に等しい。この格子は LaNi_5 (六方晶系, $P6_3/mmm$, $a_0 = 0.5017$ nm, $c_0 = 0.3987$ nm) 格子¹⁹⁾の c 軸を約 6 倍した格子に近い長周期構造であり、 c^* 方向に 6 倍周期で強い回折斑点が現れる特徴を有していた。また、 $(000l)$ で $l = 2n + 1$ および $(h k 2h l)$ で $l = 2n + 1$ の消滅則が類似的に認められることから可能性のある空間群としては、 $P6_3/mmc$ (No. 194), $P6_3mc$ (No. 186) 又は $P6_3c$ (No. 190) が考えられ、 Ce_2Ni_7 型構造の La_2Ni_7 の結晶学的データ (六方晶系, $P6_3/mmc$, $a = 0.5053$ nm, $c = 2.462$ nm)¹⁹⁾ に非常に類似していることが分かった。この相を以後 T1-A (又は T2-A) と呼ぶことにする。

La_2Ni_7 組成には Ce_2Ni_7 型と Gd_2Co_7 型の 2 つの多形変態

の存在が知られている¹⁹⁾が、2H 変態の La_2Ni_7 が融点まで安定であり 3R 変態が存在しないという報告³⁾もある。Buschow ら²⁰⁾は R_2Ni_7 変態の安定性について、より大きな原子半径では 2H 構造をとり、より小さな半径では 3R 構造をとる、と希土類元素 R の原子半径依存性を論じている。この結晶は Ce_2Ni_7 型構造の La_2Ni_7 より c 軸は約 1.5% 小さくなっており、La サイトに原子半径の小さな Mg が固溶又は置換した構造であると推定され、2R 型構造を示していた。

T1-A 結晶を四軸単結晶強度測定装置で測定した。この結晶は強い余分な回折斑点、分裂プロファイル、バックグランド (BG) の非対称ピーク等が多数観測され、必ずしも単結晶解析をするには適した単結晶ではなかった。 $30^\circ < 2\theta < 69^\circ$ の強いピーク 23 本で格子定数精密化を行った結果、格子定数は $a = 0.5052(1)$ nm, $c = 2.4245(3)$ nm の六方格子を得た。これはプリセクション法で求めた格子定数と一致した。この強度データを使って空間群を $P6_3/mmc$ (No. 194) と仮定して重原子法から構造を求めた。基本的には Ce_2Ni_7 型構造^{18,20)}であった。等方性温度因子まで精密化した段階での R 値は必ずしも良くない ($R = 13\%$, $R_w = 26\%$)。基本構造の空間群は $P6_3/mmc$ と思われるが、消滅則を壊す弱い回折斑点が存在し、真の空間群はさらに対称性を落としている可能性もある。しかし、T1-A 結晶は合金から拾い出した結晶で、詳細な構造精密化に適さない単結晶であることを考慮すると、これ以上の解析は困難であった。

この構造は La_2Ni_7 組成で表現すれば、1 枚の Laves 構造 [La_2Ni_4] 層と 2 枚の CaCu_5 構造 [LaNi_3] 層から成るブロックが 60 度回転して積み重なり、2 ブロックで 1 周期を繰り返す c 軸積層の、Ramsdell 表記²⁴⁾ で言えば 2H 型構造である。Mg は La-La 原子間距離が 0.32 nm と短い Laves 構造の

Table 3 Summary of crystallographic data of La-Mg-(Ni, Co)_x system alloys.

Crystal No.	T1-A, T2-A	T1-B	T2-B
Chemical formula	$\text{La}_2\text{Mg}(\text{Ni, Co})_7$	$\text{La}_2\text{Mg}(\text{Ni, Co})_7$	$\text{La}_2\text{Mg}(\text{Ni, Co})_7$
Structure type	Ce_2Ni_7	Ce_2Ni_7	Ce_2Ni_7
Molecular weight	1263.29	830.77	1695.83
Crystal system	Hexagonal	Trigonal	Hexagonal
Space group	$P6_3/mmc$	$R\bar{3}m$	$P6_3/mmc$
Cell dimension a /nm	0.5052(1)	0.5082(1)	0.5042(2)
c /nm	2.4245(3)	2.4500(2)	3.2232(5)
Volume V /nm ³	0.5358(3)	0.5436(2)	0.7097(7)
Z	3	3	2
Density D_x /Mg m ⁻³	7.88	7.91	7.83

Table 2 EDX analyses of La-Mg-Ni-Co alloy crystals. The number in a parenthesis shows standard deviation.

Crystal No.	La (mass%)	Mg (mass%)	Ni (mass%)	Co (mass%)	Al (mass%)	Composition*
T1-A	34.6 (0.3)	1.8 (0.1)	53.5 (0.3)	10.2 (0.2)	0.1 (0.1)	$\text{La}_{0.78}\text{Mg}_{0.01}\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.55}$ ($\text{La}_{0.78}\text{Mg}_{0.01}\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.55}$)
T1-B	35.2 (0.3)	1.3 (0.1)	53.4 (0.3)	10.0 (0.2)	0.1 (0.1)	$\text{La}_{0.78}\text{Mg}_{0.01}\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.55}$ ($\text{La}_{0.78}\text{Mg}_{0.01}\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.55}$)
T2-B	32.1 (0.3)	1.4 (0.1)	55.9 (0.3)	8.3 (0.2)	0.3 (0.1)	$\text{La}_{0.78}\text{Mg}_{0.01}\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.55}$ ($\text{La}_{0.78}\text{Mg}_{0.01}\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.55}$)

* The upper row in composition: $\text{La} + \text{Mg} = 1.00$

Lower row (in parenthesis): $\text{Ni} + \text{Co} = 3.5$ (T1-A), $\text{Ni} + \text{Co} = 3.0$ (T1-B), $\text{Ni} + \text{Co} = 3.8$ (T2-A)

[La₂Ni₅]層のLaサイトに固溶し、0.38 nm以上ある[CaCu₅]構造の[LaNi₅]層には固溶していないとする構造が最も妥当であった。

T1-A結晶の組成はLaves層のLaサイトがLaとMgはほぼ半々の占有であった。Laves層を[LaMgNi₄]層として秩序化している構造を仮定するならばKohnoら¹⁾が提案しているLa₃MgNi₄定比組成の化合物として表現できるが、空間群P6₃/mmcを仮定した場合、Laves層のLaとMgのサイトは等価な位置であることから結晶学的な組成式は(La_{2-x}Mg_x)La₂Ni₅のMg固溶合金として表現できる。Table 2にT1-A結晶のEDX分析の結果を示したが、これによればT1-A結晶の組成は[La_{0.80}Mg_{0.21}Ni_{2.94}Co_{0.05}]であった。EDX分析結果からは $x=0.84$ となり、Laが僅かに多い。単結晶のX線強度データを使った占有率の精密化では $x=0.90(2)$ であり、ほぼ一致した結果が得られた。EDX分析、単結晶解析結果ともにややMg欠損であるが、データの精度やFig. 2のインゴットのEDX分析結果を考慮すれば、Kohnoら¹⁾の提案した定比組成のLa₃MgNi₄に一致する。(CoはNiに固溶していると仮定して省略した。以後も重要でない部分は同じ表記をとる。)

3.2.2 T1-B結晶の構造

T1合金の中に柱状晶的劈開をした結晶を見つけた。その格子はプリセッション写真からは六方晶の対称を持ち、格子定数は $a=0.505$ nm, $c=2.45$ nm, $c/a=4.85$ であった。これはT1-Aと非常に近い格子定数である。しかし、(h k l)面のプリセッション写真の比較からT1-Aとは消滅則が異なることが分かった。六方格子軸で後面体晶特有の消滅則($h+k+l=3n$)が基本的認められた。(000 l)でも $l=3n$ 以外が消滅する回折条件が認められ、消滅則から予想される空間群はR32(No. 155), R3m(No. 160), 又はR3m(No. 166)であると推定された。ただし、消滅則を破る(200)の回折斑点が弱いながらプリセッション写真上でも観測されている。インゴットから拾い出したあまり良質でない結晶であるため、別結晶からの回折斑点である可能性もあるが、もしそうでなければこの空間群より対称性が低い可能性がある。四軸単結晶強度測定からはT1-A結晶同様に弱い余分ピーク、BG非対称ピークが多数有り、構造解析に相応しい単結晶ではなかったが、格子定数はTable 3に示したように六方格子軸で $a=0.5062(1)$ nm, $c=2.4500(2)$ nmとして精密化された。この相はFig. 2のXRDで見出した2.45 nmのB相と長周期(c軸)が一致している。この結晶を以後T1-B結晶と呼ぶ。

T1-B結晶はPuNi₅型構造のLaNi₅(R3m, $a=0.5086$ nm, $c=2.501$ nm)に類似していた¹⁹⁾。ただし、同じ化学量論組成を持つもう1つの多形である2H型六方晶系のCeNi₅型構造²⁰⁾とは異なっていた。KadirらはPuNi₅構造の新しい三元系RMg₂Ni₅(R=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd)を合成し、Rietveld法で構造の精密化を行っている¹⁰⁾。T1-B結晶はこれと類似した構造を持つものの、Mgの存在量が大きく異なっていた。T1-B結晶の組成は、単結晶のEDX分析結果(Table 2)から原子比Ni+Co=3.0を基準にした場合、[La_{0.70}Mg_{0.13}Ni_{2.53}

定すればLa+Mg=0.85となり、Mgが約半分欠損したような組成、La₂Mg_{1-x}Ni₅($x=0.5$)となる。PuNi₅構造の(La_{2-x}Mg_x)LaNi₅組成を仮定した場合、EDXからは $x=0.45$ 、単結晶構造解析からは $x=0.44$ と求まり、ほぼ一致した結果が得られた。T1-B結晶の格子定数はLaMg₂Ni₅の格子定数($a=0.49241$ nm, $c=2.3875$ nm)¹²⁾より約2.6%大きい。軸比、 $c/a=4.85$ は一致している。格子の大きさの違いは金属半径²¹⁾の大きなLa($r=0.1877$ nm)と小さなMg($r=0.1602$ nm)の組成比の違いが主な原因であろう。

T1-Bの基本的な構造は[CaCu₅]型1層とLaves層の[MgZn₃]型1層が積み重なったブロックを1ユニットとして、それが[120]方向に1/3ずつずれながらc軸方向に積み重なり、3ユニットで元に戻り、1周期を構成する構造になっている。Kadirらが報告しているLaMg₂Ni₅の構造はLaves構造部分の6cサイトがMgで完全に占有された構造であるが、T1-B結晶では6cサイト間の原子間距離がMg-Mg間にしては長すぎる0.32 nmであることから、LaとMgの固溶、欠損または対称性の低下などによるそのサイトの規則構造等が考えられ、KadirらのLaMg₂Ni₅とは異なると考えられる。PuNi₅構造(空間群: R3m)で、Laves構造部分の6cサイトがLaとMgで固溶した固溶モデル構造では、単結晶構造解析のR値はR=29%と非常に悪かった。しかし、PuNi₅構造に類似した構造からの化学式、La(La_{2-x}Mg_x)(Ni, Co)₅で固溶量は $x=0.4\sim 1.0$ と推定され、構造から推定される理想的な組成式はKohnoら¹⁾が提案している化学量論組成合金、La₃MgNi₄と一致する。

以上、T1合金中からT1-A結晶とT1-B結晶の両方の構造が見つかったことはFig. 2のXRDパターンとも一致する。XRDのRietveld解析で同定した結果は後述する。

3.2.3 T2-B結晶の構造

T2合金中でも2種類の結晶が存在した。その内の1つはプリセッション写真からT1-Aと同じ結晶系であることが分かった(T2-A)。他の1つは直方体状をした結晶で、六方晶系のc軸周期がさらに長い格子定数 $a=0.502$ nm, $c=3.21$ nm, $c/a=6.39$ の結晶を見つけた。これまでのものよりc軸周期がさらに長い長周期構造のものであった。(h k l)の写真では非常にきれいな回折斑点を示しているが、ストリークが観測され、格子欠陥の存在が示唆される。c方向の回折斑点は8倍周期で強い斑点が現れる特徴がある。これはLaNi₅のc軸8倍周期に近い。なお、この結晶のa軸はT1-A, BおよびLaNi₅ともほぼ等しい周期(約0.5 nm)を持っている。

この結晶の消滅則は(000 l)で $l=2n+1$, (h k 2l)で $l=2n+1$ の存在が可能であることを示した。これから可能性のある空間群としてはP6₃/mmc(194), P6₃mc(186)又はP6₃2c(190)が考えられた。4軸X線強度測定では塊状品(135×160×200 μ)を使って測定したが、この結晶も前二番同様に弱い余分な回折斑点、分裂プロファイル、BGの非対称なプロファイルが多数観測され、良質な単結晶ではなかった。格子定数は $a=0.5042(2)$ nm, $c=3.2232(3)$ nmとして精密化された。この結晶を以後T2-B結晶と呼ぶ。

EDX組成分析結果(Table 2)によれば、T2-B単結晶の組

あった。これは La と Mg, Ni と Co が同じサイトに固溶していると仮定すれば La₅Ni₁₉ 組成に近い。Ni+Co=3.8 とすれば La_{4.78}Mg_{0.19}Ni_{3.27}Co_{0.53} となり、La+Mg が僅かに欠損したような組成になる。

La₅Ni₁₉ 相の存在は La-Ni 系状態図 (Fig. 1) に示したように 900°C 以上 1014°C までで安定に存在する高温相であると報告²⁾されており、Ramsdel 表記²⁴⁾で言えば 3R 型と表現できる複面体構造 (Ce₃Co₁₉ 型構造、空間群: R $\bar{3}$ m) であり、2H 型の六方晶構造ではないとされている³⁾。しかし、今回解析された T2-B 結晶は Buschow らの R₂Ni₇ 変態の安定性の考え²⁵⁾とは逆に 2H 構造を取っている。T2-B 結晶を 800°C でさらに 1 週間アニール後炉冷しても定相として安定に存在していたことから、Mg が含まれることで La₅Ni₁₉ 構造が歪みを受けずに低温まで安定に存在できるものと考えられる。この構造は粉末回折データの JCPDS データベースにあるカード番号 42-1198 の 2H 型 (空間群: P6₃/mmc) の Pr₅Co₁₉ と同じ結晶学的データを有していた²⁶⁾。ここでは、この相を Pr₅Co₁₉ 型構造と呼ぶことにする。

T2-B の単結晶構造解析でも、この結晶は基本的な構造が Pr₅Co₁₉ 型構造 (P6₃/mmc) として精密化できた。つまり La₅Ni₁₉ 組成の 2H 構造である。1 枚の Laves [Mg₇Ni₂] 型の [La₂Ni₄] 層と 3 枚の [CeCo₅] 型 [LaNi₅] 層から成るブロックが 60 度回転で 2 つ積み重なって 1 周期を繰り返す c 軸 3.2 nm の積層構造である。単結晶構造解析結果から、T2-B 結晶は [La₂Ni₄] 層内の La サイトに Mg が約 50% 固溶した構造として精密化された。このことは [LaNi₅] 層内の La-La 距離 0.39 nm に対して [La₂Ni₄] 層内の La サイト間距離が 0.32 nm と短かったことから両金属の金属半径の違いを考慮すれば妥当な結果である。しかし、その R 値は等方性温度因子までの精密化で R=10.5%, R_w=17.7% であった。

T2-B 結晶の組成は単結晶構造解析から Laves 型 [La₂Ni₄]

層の La サイトが Mg を半分占有している (La_{2-2x}Mg_xNi₄) (LaNi₅)₃ (x=1.0) と表現でき、その化学量論組成は La₄MgNi₁₈ と表現できる。T2-B 結晶の La₂Ni₄ 層の La と Mg は等原子数であったことから、それらが秩序化している可能性も考えられたが、T1-A, B 結晶の構造解析同様に Laves 型層の La サイトに Mg が半分固溶しているという結果が信頼度因子や La サイト間の原子間距離などから最も妥当であった。詳細な単結晶構造解析は進行中である。

3.3 Rietveld 解析による合金相の同定

以上の実験結果を基に T1 と T2 の合金について Rietveld 解析による相の同定を行った。

T1 合金の Rietveld 解析結果を Fig. 4 に示す。単結晶解析でも確認された PuNi₃ 型 La₂MgNi₁₉ 相と Ce₂Ni₇ 型 La₃MgNi₁₄ 相以外に 2H-Pr₅Co₁₉ 型 La₄MgNi₁₉ 相と C15b 型 LaMgNi₄ も僅かに同定された。その存在割合はそれぞれ 51%, 25%, 15%, 9% であり、PuNi₃ 型相がほぼ半分以上を占めていた。格子定数は PuNi₃ 型相が a=0.50559(4) nm, c=2.4496(2) nm, Ce₂Ni₇ 型相が a=0.50496(6) nm, c=2.4302(2) nm, Pr₅Co₁₉ 型相が a=0.5049(1) nm, c=3.2251(4) nm であり、単結晶で求めた格子定数 (Table 3) とほぼ一致している。Ce₂Ni₇ 型相の c 軸が若干 0.2% ほど大きい、PuNi₃ 型相との格子定数が非常に類似していて相関が強い影響か、試料の不均質による影響かもしれない。

PuNi₃ 型相 + Ce₂Ni₇ 型相 + Pr₅Co₁₉ 型相の 3 相混合で精密化した段階では、ある程度の不純物相ピークを除外した R 値でも R_{wp}=12.8%, R_p=10.0% と悪く、未だ毎層できない回折線が少し残っていた。Fig. 2 の低角側拡大図に示した 003 のピーク (d=0.8185 nm) は CeNi₅ 型構造に特徴的な相当するピークにも類似しているが、CeNi₅ 型構造に特徴的な指数 105 の強いピークも 2θ=34.2° 付近に観測されないこ

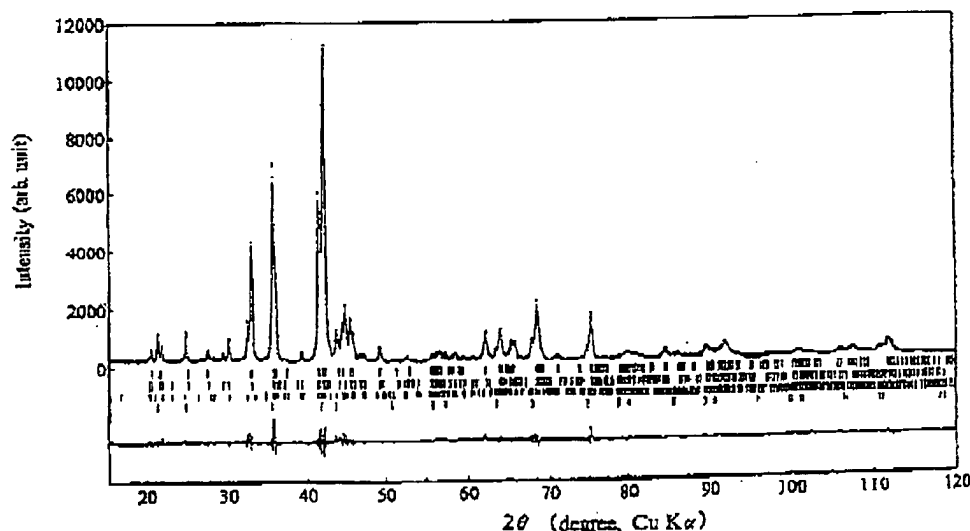


Fig. 4 The Rietveld analysis diagram of T1 (La_{4.7}Mg_{0.3}Ni_{3.27}Co_{0.53}) alloy. It has been refined as four phases mixture of PuNi₃-type, Ce₂Ni₇-type, Pr₅Co₁₉-type and C15b-type. Upper, middles and lower vertical short bars represent the position of possible Bragg diffraction for PuNi₃-type, Ce₂Ni₇-type, Pr₅Co₁₉-type and C15b-type, respectively.

とや CeNi_3 型構造を加えた Rietveld 解析でも精密化できなかった。そこで、 CeNi_3 型構造の相はここでは存在しないものと結論した。20–24.7° の不明回折線は LaMg_2Ni_9 や $(\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32})(\text{Mg}_{1.32}\text{Ca}_{0.68})\text{Ni}_9$ の指数 104 の出現パターンに類似している^{10,13)}。Mg サイトへの La 固溶モデルのシミュレーションでは Mg が 6c サイトに占有している割合が多いほど指数 104 の回折線は強くなる傾向があった。しかし、Rietveld 解析では他の回折パターンとの関係で LaMg_2Ni_9 類似組成の PuNi_3 型相の回折線として帰属させることはできなかった。また、20–24.7° の回折線プロファイルに合わせるためには格子定数と La–Mg 原子半径の違いからも矛盾が生じた。20–63.3, 67.5, 74.6 付近にも帰属できない残差ピークが観測された。これらの残差ピークが立方晶の C15 型 $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_4$ 相ではなく、C15b 型 Mg_2YNi_4 の構造(空間群: $F\bar{4}3m$)¹⁵⁾ に類似していることを見つけた。帰属できなかった 20–24.7° のピークが La と Mg の鉄厚化ピークの所に相当する (200) に一致した。格子定数は 0.7191(1) nm として精密化された。4 相で精密化した結果、Fig. 4 に示したごとく非常によく一致した。最終的な信頼度因子は $R_w = 7.96\%$, $R_p = 6.09\%$, $R_o = 4.86\%$, $S = 1.638$ であった。

しかしながら、この系は後述する Fig. 6 の積層モデルでも分かるように多くの積層の組み合わせが可能である¹⁰⁾。著者の一人によれば、TEM 観察によって CeNi_3 型相やフロック構造のハイブリッド化した新しい構造¹¹⁾などの存在も示唆されている。TEM 観察ではいろいろな積み重なり異なる現象が数多く観測されている¹⁰⁾ことや、積層欠陥や積層不整に関連した現象が多くあるかもしれない。

T1 試料の最終的な Rietveld 解析で精密化した Ce_2Ni_7 型 $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ と PuNi_3 型 La_2MgNi_9 の原子座標をそれぞれ Table 4, 5 に示す。

T2 試料の最終的な Rietveld 解析結果を Fig. 5 に示す。単

結晶解析で見いだされた 2H 型 $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$ と Ce_2Ni_7 型 $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ が主相であったが、 CaCu_5 型 LaNi_5 および 3R 型 $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$ も僅かながら存在するとして同定された。主相の格子定数は 2H 型 $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$ が $a = 0.50403(3)$ nm, $c = 3.2232(2)$ nm, Ce_2Ni_7 型 $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ が $a = 0.50422(5)$ nm, $c = 2.4265(3)$ nm であった。これら値は単結晶から求められた Table 3 の値と一致している。最初の 3 相混合での精密化では R 値が $R_w = 12.3\%$ で、まだ帰属できない回折線(例え

Table 4 Refined atomic fractional coordinates, isotropic thermal displacements and occupation numbers of $\text{La}_3\text{Mg}(\text{Ni}, \text{Co})_{14}$ obtained from the powder X-ray Rietveld analysis of T1 alloy. Ce_2Ni_7 -type, Space group $P6_3/mmc$, $a = 0.50496(6)$ nm, $c = 2.4302(2)$ nm

Atom	Site	z	x	y	z	$B(10^3/\text{nm}^2)$
La/Mg(1)	4f	0.5/0.5(1)	1/3	2/3	0.0286(2)	0.3(2)
La(2)	4i	1.0	1/3	2/3	0.1704(2)	0.9(2)
Ni/Co(1)	2a	0.86/0.14	0.0	0.0	0.0	0.5(2)
Ni/Co(2)	4e	0.86/0.14	0.0	0.0	0.1887(4)	0.5
Ni/Co(3)	4f	0.86/0.14	2/3	1/3	0.1676(4)	0.5
Ni/Co(4)	6h	0.86/0.14	0.3308(15)	2z	1/4	0.5
Ni/Co(5)	12k	0.86/0.14	0.3342(10)	2z	0.0852(2)	0.5

$$B(\text{Ni}/\text{Co}(1)) = B(\text{Ni}/\text{Co}(2)) = B(\text{Ni}/\text{Co}(3)) = B(\text{Ni}/\text{Co}(4)) = B(\text{Ni}/\text{Co}(5))$$

Table 5 Refined atomic fractional coordinates, isotropic thermal displacements and occupation numbers of $\text{La}_2\text{Mg}(\text{Ni}, \text{Co})_9$ obtained from the powder X-ray Rietveld analysis of T1 alloy. PuNi_3 -type, Space group $R\bar{3}m$, $a = 0.50559(4)$ nm, $c = 2.4486(2)$ nm

Atom	Site	z	x	y	z	$B(10^3/\text{nm}^2)$
La(1)	3a	1.0	0.0	0.0	0.0	1.3(2)
La/Mg(2)	6c	0.6/0.4(1)	0.0	0.0	0.1425(2)	0.7(2)
Ni/Co(1)	3b	0.86/0.14	0.0	0.0	1/2	1.1(2)
Ni/Co(2)	6c	0.86/0.14	0.0	0.0	0.2315(2)	1.1
Ni/Co(3)	18h	0.86/0.14	0.5001(4)	-x	0.0823(2)	1.1

$$B(\text{Ni}/\text{Co}(1)) = B(\text{Ni}/\text{Co}(2)) = B(\text{Ni}/\text{Co}(3))$$

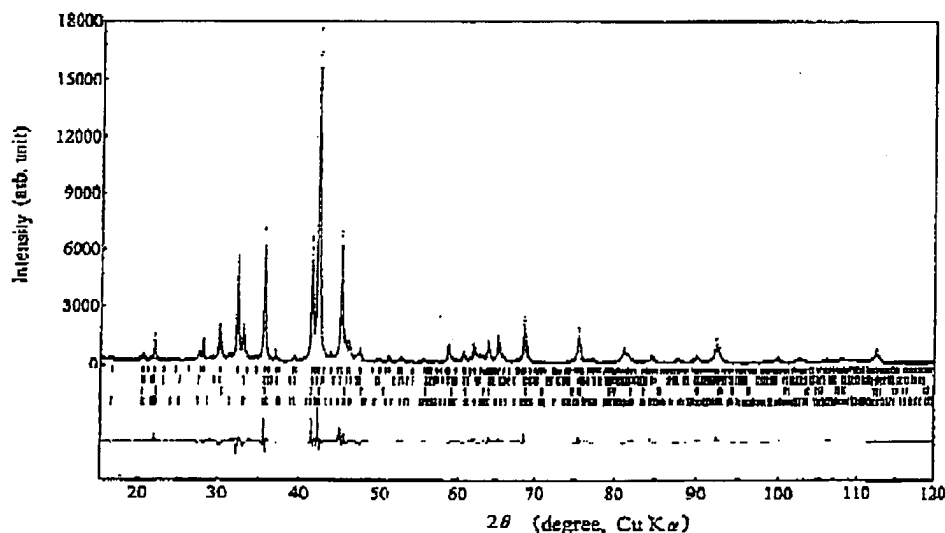


Fig. 5 The Rietveld analysis diagram of T2 ($\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{1.0}\text{Co}_{1.5}$) alloy. It has been refined as four phases mixture of $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ -type, Ce_2Ni_7 -type, LaNi_5 and $\text{Ce}_3\text{Co}_{19}$ -type. Upper, middle and lower vertical short bars represent the position of possible Bragg diffraction for $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ -type, Ce_2Ni_7 -type, LaNi_5 and $\text{Ce}_3\text{Co}_{19}$ -type, respectively.

ば Fig. 5 の $2\theta=31.3^\circ$ が僅かに観測され、未知相等の存在が示唆された。その後、帰属できないこれらピークが 3R 型 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 構造 $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$ (格子定数 $a=0.5070(1)\text{ nm}$, $c=4.877(1)\text{ nm}$) に類似していることを見出した。その存在割合は約 3% と非常に少なく詳細な解析はできないが、 R 値は若干改善した ($R_w=11.7\%$, $R_p=9.4\%$, $R_e=5.0\%$, $S=2.32$)。各相 (2H- $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$, 2H- $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$, LaNi_5 , 3R- $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$) の存在割合はそれぞれ 62%, 29%, 6%, 3% であった。T2 試料の Rietveld 解析で精密化した 2H 型 $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$ の原子座標を Table 6 に示す。

Rietveld 解析で精密化した原子座標から原子間距離を検討した。これら主要相 3 種類の構造はすべて $[\text{CaCu}_5]$ 層内の La-La 原子間距離は 0.38 nm 以上離れており正常の範囲以内であるが、 $[\text{MgZn}_2]$ 層内はすべて 0.32 nm と短かった。 $[\text{CaCu}_5]$ 層と $[\text{MgZn}_2]$ 層を積層している La-La 原子間距離はその中間の 0.35 nm であった。この結果から、 $[\text{MgZn}_2]$ 層の La サイトに選択的に Mg が占有して歪みを緩和し、安定な構造を形作っていることが分かる。

Table 6 Refined atomic fractional coordinates, isotropic thermal displacements and occupation numbers of $\text{La}_4\text{Mg}(\text{Ni}, \text{Co})_{19}$ obtained from the powder X-ray Rietveld analysis of T2 alloy $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ -type, Space group $P6_3/\text{mmc}$, $a=0.50403(3)\text{ nm}$, $c=3.2232(2)\text{ nm}$

Atom	Sites	x	y	z	$B(10^3/\text{nm}^2)$
La(1)	2c	1.0	1/3	2/3	1.7(2)
La(2)	4f	1.0	1/3	2/3	0.1280(1)
La/Mg(3)	4f	0.5/0.5(1)	1/3	2/3	0.0163(2)
Ni/Co(1)	2a	0.86/0.14	0.0	0.0	0.4(1)
Ni/Co(2)	2b	0.86/0.14	0.0	0.0	0.4
Ni/Co(3)	2d	0.86/0.14	2/3	1/3	0.4
Ni/Co(4)	4c	0.86/0.14	0.0	0.0	0.1261(2)
Ni/Co(5)	4f	0.86/0.14	2/3	1/3	0.1244(2)
Ni/Co(6)	12k	0.86/0.14	0.1694(8)	2x	-0.0625(2)
Ni/Co(7)	12k	0.86/0.14	0.1658(7)	2x	-0.1868(2)

$$B(\text{Ni}/\text{Co}(1))=B(\text{Ni}/\text{Co}(2))=B(\text{Ni}/\text{Co}(3))=B(\text{Ni}/\text{Co}(4))=B(\text{Ni}/\text{Co}(5))=B(\text{Ni}/\text{Co}(6))=B(\text{Ni}/\text{Co}(7))$$

3.4 La-Mg-Ni 系の積層構造モデル

Fig. 6 に La-Mg-Ni 系合金の積層構造モデルを示した。この積層構造モデルは Komura²⁾ および Yamamoto³⁾ の文献を参考に作成したが、構造モデルは Laves 型の $[\text{La}_2\text{Ni}_5]$ 層および CaCu_5 型の $[\text{LaNi}_5]$ 層の積み重ねを基本として、様々な積層モデルが考えられる。

今回の T1 合金からは C15b 型 (3C 型) LaMgNi_4 と PuNi_3 型 (3R 型) La_2MgNi_9 相と Ce_2Ni_7 型 (2H 型) $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ 相を見出し、T2 合金からは Ce_2Ni_7 型 (2H 型) $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ 相と $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型 (2H 型) $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$ 相と CaCu_5 型 LaNi_5 の存在を見出した。これらは Fig. 6 の (a), (c), (d), (f), (h) に相当する。その他、(g) の痕跡も認められた。これら構造はすべて基本的には (a) の Laves 型 $[\text{LaMgNi}_4]$ 層と (b) の CaCu_5 型 $[\text{LaNi}_5]$ 層の c 軸積層の積み重ね方によって説明づけられる。Mg はすべて Laves 型の $[\text{La}_2\text{Ni}_4]$ 層の La サイトにはほぼ半々置換又は固溶しており、 $[\text{LaNi}_5]$ 層への置換又は固溶は観測されなかった。

このシリーズの化合物は LaNi_5 表現で $x=(5n+4)/(n+2)$ として現せるという Khan⁴⁾ の一般式の表現を借りれば、一般式を $[\text{LaMgNi}_4] \cdot n[\text{LaNi}_5]$ 、すなわち $\text{La}_{n+1}\text{MgNi}_{5n+4}$ と書き表すことができる (n はブロック中の LaNi_5 層の数を表す)。

単結晶の予備的構造解析結果からは、 $P6_3/\text{mmc}$ の空間群では Laves 層内の La と Mg は等価サイトに位置するので、固溶している構造の可能性もある。 Ce_2Ni_7 型も $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型構造も空間群は $P6_3/\text{mmc}$ であるが、今回の研究では Laves 層内の La と Mg の原子比がほぼ等しい結果が得られ、秩序化しているような振る舞いを取っている。固溶している構造とすれば Mg の固溶範囲が狭いのかもしれない。もし、Laves 層内の La と Mg が固溶しているのであれば、一般式は $[\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_4] \cdot n[\text{LaNi}_5]$ 、すなわち $\text{La}_{n+1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{5n+4}$ と表すことができる (x は Laves 層内の Mg の割合)。さらに

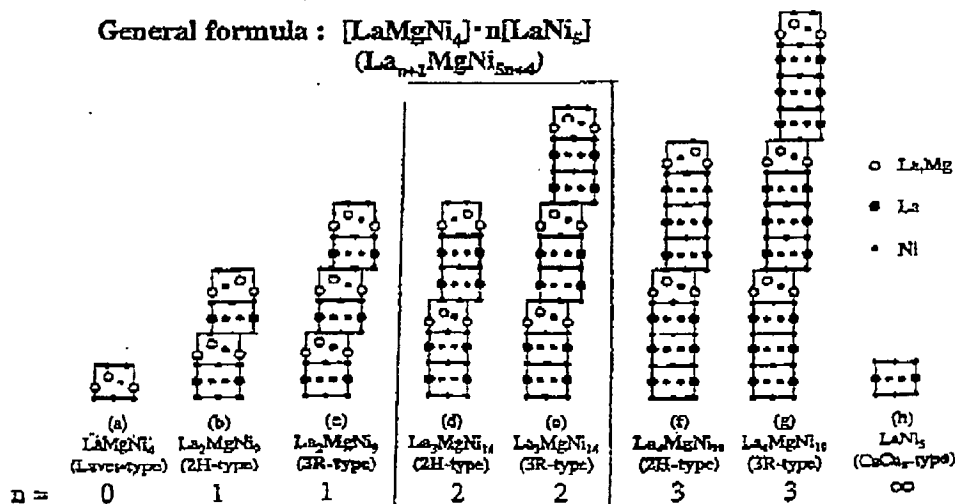


Fig. 6 Schematic representation of the structure stacking model^{2,3)} for La-Mg-Ni system.

ref. Compt

拡大解釈して Laves 層の数を m とすれば一般式を $\text{La}_{4+m(1-x)}\text{Mg}_{m+2}\text{Ni}_{5m-4m}$ と表すこともできる。

Sm_2Ni_7 や $\text{Sm}_2\text{Ni}_{19}$ では電子顕微鏡と電子線回折によって多数のポリタイプ (Ramsdell 記号²⁴⁾ で表現すれば, 2H, 3R, 4H, 5T, 6H, 9R, 12R, 15R, 18R など) が見つかった^{8,26)}。この La-Mg-Ni 系でもそれぞれの組成で 2H, 3R などと表せるポリタイプの変態がバルクでも見つかり、その他多数存在するものと考えられる。

さらに Kohno ら¹⁾は, TEM から 2.05 nm の積層周期をもった構造を観察しており, La_2MgNi_3 と $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ の中間構造をしたハイブリッド積層構造の $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{28}$ の存在を提案している。しかし, 今回の合金系バルクの結晶構造研究ではその相の存在を確認できなかった。

La-Mg-Ni 系の構造は, Kohno ら¹⁾の透過電子顕微鏡による観察の結果からも報告されているように AB_5 ユニットと AB_2 ユニットが積層構造を形成していることが特徴である。粉末 X 線回折による Rietveld 法解析からは, T1, T2 合金共に積層の異なる上記構造相が主相として共存した合金であることが分かった。しかし, まだ同定できない相の存在の可能性も示唆され, AB_5 ユニットと AB_2 ユニットのいろいろな組み合わせをもった数多くの相の存在が考えられ, Fig. 6 に示した以上の一大シリーズの合金系と成りうる可能性を秘めている。また, 全ての構造とも, 原子半径の大きい希土類が占有するには無理が生ずる AB_2 ユニットの希土類サイトを原子半径のより小さい Mg が占めており, このことで構造が安定化すると考えられる。

また, そのため, 水素吸蔵放出によっても不均化などが進行しない安定した水素吸蔵合金と推定される。今後は Laves 層への Mg 元素以外の元素置換による水素吸蔵特性向上の研究も必要であろう。

4. ま と め

La-Mg-Ni-Co 系の新しい水素吸蔵合金の結晶構造について調べ, 3 種類の構造の存在を明らかにした。

T1 合金 ($\text{La}_{0.70}\text{Mg}_{0.20}\text{Ni}_{2.45}\text{Co}_{0.43}$ 組成) は Ce_2Ni_7 型と PuNi_3 型に類似した構造が主相であることを同定した。T2 合金 ($\text{La}_{0.70}\text{Mg}_{0.20}\text{Ni}_{2.07}\text{Co}_{0.30}$ 組成) は Ce_2Ni_7 型と $\text{Pr}_2\text{Co}_{19}$ 型に類似した構造の相が主相であることを同定した。 Ce_2Ni_7 型 ($\text{La}_{0.9}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.95}\text{Co}_{0.55}$ 組成) の格子定数は六方晶系, $a = 0.5052(1)$ nm, $c = 2.4245(3)$ nm であった。 PuNi_3 型 ($\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ 組成) の格子定数は六方格子で $a = 0.5052(1)$ nm, $c = 2.4500(2)$ nm であった。 $\text{La}_2\text{Mg}(\text{Ni}, \text{Co})_{19}$ は $\text{La}_2\text{Ni}_{19}$ で報告されている 3R 型 $\text{Ce}_3\text{Co}_{19}$ 型ではなく, 2H 型構造が安定に存在した。この $\text{La}_{0.9}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.3}\text{Co}_{0.5}$ 組成の格子定数は六方晶系, $a = 0.5042(2)$ nm, $c = 3.2232(3)$ nm であった。

La-Mg-Ni-Co 系合金の構造研究から多様な層状構造を持つ物質群を見いだした。これらの相はすべて 1 つの Laves 層と $[\text{CaCu}_5]$ 層数回の c 軸積層構造からなり, 積層の組み合

せの仕方により多様な積層構造を構築することが可能である。Mg 原子は Laves 層の La サイトに入り, $[\text{CaCu}_5]$ 層との積層の歪みを取り除き構造を安定化させる働きをしている。そのため, この系は水素吸蔵放出の繰り返しによっても不均化などが進行しない良好な水素吸蔵特性を持っている可能性がある。また, もし積層を自由に制御する合成設計が可能であれば, 層状構造の構造制御による高性能化の可能性を示した新しい物質群の水素吸蔵合金となる可能性を秘めている。

産業技術総合研究所電力エネルギー研究部門水素エネルギーグループの板 浩利博士には合金の光学顕微鏡観察, SEM/EDX による組織観察・組成分析について実験的援助を受けた。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) T. Kohno, H. Yoshida, F. Kawashima, T. Inaba, I. Sakai, M. Yamamoto and M. Kanda: *J. Alloys Comp.* 311(2000) L5-L7.
- 2) D. Zhang, J. Tang and K. A. Gschneidner, Jr.: *J. Less-Common Met.* 169(1991) 45-53.
- 3) T. Yamamoto, H. Inui, M. Yamaguchi, K. Sato, S. Fujitani, I. Yonezu and K. Nishio: *Acta Mater.* 45(1997) 5213-5221.
- 4) A. A. Nayeb-Hashemi and J. B. Clark: *Bull. Alloy Phase Diagrams* 6(1986) 238-244.
- 5) A. V. Klimenko, J. Seuntjens, L. L. Miller, B. J. Beaudry, R. A. Jacobson and K. A. Gschneidner, Jr.: *J. Less-Common Met.* 144(1988) 133-141.
- 6) Y. Komura: *Bull. Japan Inst. Metals* 14(1975) 19-27.
- 7) Y. Komura and K. Tokunaga: *Acta Crystallogr.* B38(1980) 1548-1554.
- 8) Y. Komura: *Phase Transitions* 16/17(1989) 495-507.
- 9) Y. Khan: *Acta Crystallogr.* B30(1974) 1533-1537.
- 10) K. Kadir, T. Sakai and I. Uehara: *J. Alloys Comp.* 257(1997) 115-121.
- 11) K. Kadir, N. Kuriyama, T. Sakai, I. Uehara and L. Eriksson: *J. Alloys Comp.* 284(1999) 145-154.
- 12) K. Kadir, T. Sakai and I. Uehara: *J. Alloys Comp.* 287(1999) 264-270.
- 13) K. Kadir, T. Sakai and I. Uehara: *J. Alloys Comp.* 302(2000) 112-117.
- 14) R. Baddour-Hadjjean, J. P. Perera-Ramos, M. Laroche and A. Perchon-Guegan: *J. Alloys Comp.* 330-332(2002) 782-788.
- 15) K. Aono, S. Orimo and H. Fujii: *J. Alloys Comp.* 309(2000) L1-L4.
- 16) H. Hayakawa, E. Akiba, T. Kohno and M. Kanda: *Collected Abstracts of the 2001 Autumn Meeting of the Japan Inst. Metals* (2001) pp. 341.
- 17) F. Isami and T. Ikeda: *Mater. Sci. Forum* 198(2000) 321-324.
- 18) K. H. J. Buschow and H. H. van Mal: *J. Less-Common Met.* 29(1972) 203-210.
- 19) A. V. Virkar and A. Raman: *J. Less-Common Met.* 18(1969) 59-66.
- 20) K. H. J. Buschow and A. S. van der Goot: *J. Less-Common Met.* 22(1970) 419-425.
- 21) D. T. Cromer and C. E. Olsen: *Acta Crystallogr.* 12(1958) 689-694.
- 22) L. D. Calvert: *International Tables for Crystallography*, Vol. C, (A. J. Wilson, ed., Kluwer Academic Publishers, Boston, 1992), Table 9.3.1, pp. 681.
- 23) International Center for Diffraction Data: *Powder Diffraction File Set-42*(1992) No. 42-1198.
- 24) L. S. Ramsdell: *Amer. Mineralogist* 32(1947) 64-82.
- 25) H. Inui, T. Yamamoto, Zhang Di and M. Yamaguchi: *J. Alloys Comp.* 298-299(1999) 140-145.
- 26) S. Takeda, Y. Kitano and Y. Komura: *J. Less-Common Met.* 84(1982) 317-325.



日本金属学会概要
・会長就任のご挨拶

入会・変更・会員制度
お知らせ
分科会・研究会

支部
表彰関係
講演大会

■ 出版物ご案内

までりあ(会告)

日本金属学会誌
Mater. Trans.

新刊案内 出版案内

関連サイト

男女共同参画

(男女共同参画学協会連絡会)

あなたは

02057657

番目のお客様です
(Since 1998.04.20)

日本金属学会誌 (J. Japan Inst. Met)

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 1 (2005),
pp. 170-178

Crystal Structure of Hydrogen Storage Alloys, La-Mg-Ni_x(x=3 ~ 4) System

Hiroshi Hayakawa¹, Etsuo Akiba¹, Midori Gotho² and Tatsuoki Kohno³

¹Hydrogen Energy Group, Energy Technology Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba 305-8565

²Technical Service Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba 305-8585

³Advanced Functional Materials Laboratory Corporate Research & Development Center Toshiba Corporation Kawasaki 212-8582

Abstract:

New alloys of La-Mg-Ni (Ni/(La+Mg)=3~4) system absorb and desorb hydrogen at room temperature, and the hydrogen capacity is higher than conventional AB₅-type alloys. The crystal structures of La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.5}Co_{0.5} (alloy T1) and La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.0}Co_{0.5} (alloy T2) were investigated using ICP, SEM-EDX and XRD. We found that the alloy T1 consisted of Ce₂Ni₇-type La₃Mg(Ni, Co)₁₄ and PuNi₃-type La₂Mg(Ni, Co)₉ phases and that the alloy T2 consisted of Ce₂Ni₇-type La₃Mg(Ni, Co)₁₄ and Pr₅Co₁₉-type La₄Mg(Ni, Co)₁₉ phases. These alloys system has layered structure and shows polytypism that is originated from difference in stacking of some [CaCu₅]-type layers and one [MgZn₂]-type layer along c-axis. Crystal structure of La₃Mg(Ni, Co)₁₄ is hexagonal 2H-Ce₂Ni₇-type, a=0.5052(1) nm, c=2.4245(3) nm. La₂Mg(Ni, Co)₉ is trigonal 3R-PuNi₃-type, a=0.5062(1) nm, c=2.4500(2) nm. La₄Mg(Ni, Co)₁₉ is 2H-Pr₅Co₁₉-type, a=0.5042(2) nm, c=3.2232(5) nm. In these all structure, La-La distance in the [CaCu₅] layer was 0.38~0.40 nm but that in the [MgZn₂] layer was 0.32 nm. It was also found that Mg occupied the La site in the [MgZn₂] layer. Selective occupation of Mg at the La site in the [MgZn₂] layer makes the alloy stable in repeated reaction cycles with hydrogen. This alloy system has formed an agent group is described by the general formula La_{n+1}MgNi_{5n+4} where n=0, 1, 2, 3, 4 U s U s.

(Received 2004/8/26)

Keywords:

lanthanum-magnesium-nickel-cobalt system, hydrogen storage alloy, crystal structure, nickel hydride battery, negative electrode, layer structure, La₂MgNi₉, La₃MgNi₁₄, La₄MgNi₁₉

PDF (member)

PDF (organization)

Table of Contents

Please do not copy without permission.

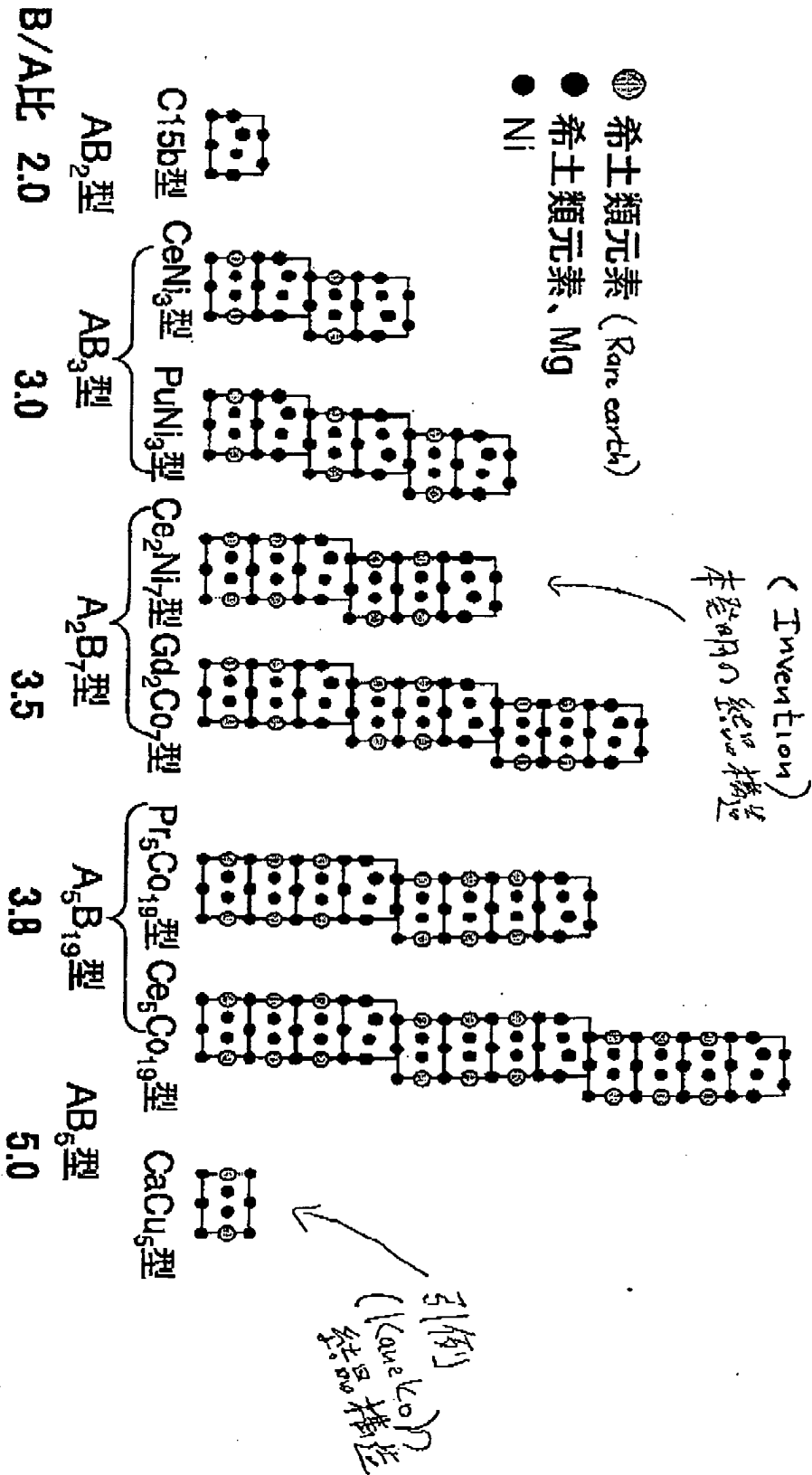


図6.2.6 AB₂とAB₃のサニユニットからなる結晶構造の例